

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-124297

(P2002-124297A)

(43)公開日 平成14年4月26日(2002.4.26)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-313549(P2000-313549)

(22)出願日 平成12年10月13日(2000.10.13)

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72)発明者 浜本 俊一

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72)発明者 安部 浩司

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72)発明者 湯口 基

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

最終頁に続く

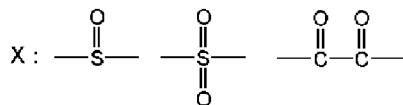
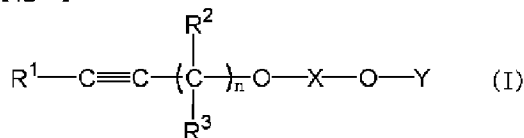
(54)【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れ、かつ濡れ性が良好なリチウム二次電池を提供するものである。

【解決手段】 非水溶媒に電解質が溶解されている電解液において、該電解液中に下記一般式 (I)、

【化1】



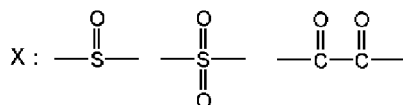
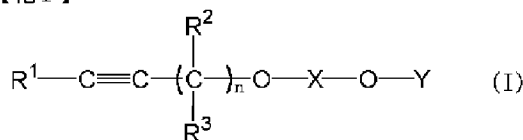
(式中、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基、または水素原子を示す。また、R²とR³

は、互いに結合して炭素数3～6のシクロアルキル基を形成していても良い。ただし、nは1または2の整数を示す。式中、Xはスルホキシド基、スルホン基、オキサリル基を示し、Yは、炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～12のアラルキル基を示す。)で表されるアルキン誘導体のうち少なくとも1種が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池用電解液に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒に電解質が溶解されている電解液において、該電解液中に下記一般式（I）、

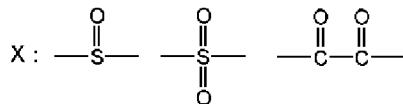
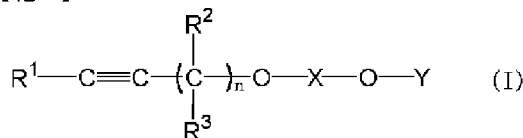
【化1】



（式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基、または水素原子を示す。また、 R^2 と R^3 は、互いに結合して炭素数3～6のシクロアルキル基を形成していても良い。ただし、 n は1または2の整数を示す。式中、 X はスルホキシド基、スルホン基、オキサリル基を示し、 Y は、炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～12のアラルキル基を示す。）で表されるアルキン誘導体のうち少なくとも1種が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池用電解液。

【請求項2】 正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている電解液からなるリチウム二次電池において、該電解液中に下記一般式（I）、

【化2】



（式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基、または水素原子を示す。また、 R^2 と R^3 は、互いに結合して炭素数3～6のシクロアルキル基を形成していても良い。ただし、 n は1または2の整数を示す。式中、 X はスルホキシド基、スルホン基、オキサリル基を示し、 Y は、炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～12のアラルキル基を示す。）で表されるアルキン誘導

体のうち少なくとも1種が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる新規リチウム二次電池用電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液および負極から構成されており、特に、 $LiCoO_2$ などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用電解液の非水溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）などのカーボネート類が好適に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。正極活物質として、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ などを用いたリチウム二次電池は、充電時に非水電解液中の溶媒が局部的に一部酸化分解し、該分解物が電池の望ましい電気化学的反応を阻害するために電池性能の低下を生じる。これは、正極材料と非水電解液との界面における溶媒の電気化学的酸化に起因するものと思われる。また、負極活物質として例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池は、炭素負極材料の剥離が観察され、現象の程度によって容量が不可逆となることがある。この剥離は、電解液中の溶媒が充電時に分解することにより起こるものであり、炭素負極材料と電解液との界面における溶媒の電気化学的還元に起因するものである。中でも、融点が低くて誘電率の高いPCを用いた電解液は低温においても高い電気伝導を有するが、黒鉛負極を用いる場合にはPCの分解が起こって、リチウム二次電池用には使用できないという問題点があった。また、ECも充放電を繰り返す間に一部分解が起こり、電池性能の低下が起こる。このため、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。

【0004】本発明は、前記のようなリチウム二次電池用電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電

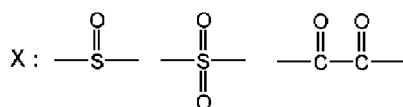
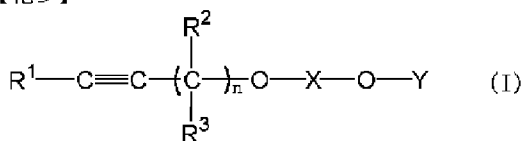
池特性にも優れたリチウム二次電池を構成することができリチウム二次電池用の電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている電解液において、該電解液中に下記一般式（I）、

【0006】

【化3】

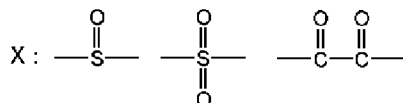
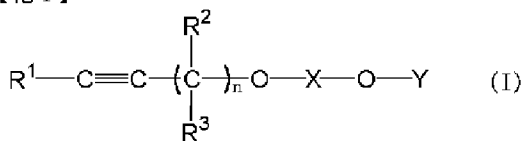


【0007】（式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基、または水素原子を示す。また、 R^2 と R^3 は、互いに結合して炭素数3～6のシクロアルキル基を形成していても良い。ただし、 n は1または2の整数を示す。式中、 X はスルホキシド基、スルホン基、オギザリル基を示し、 Y は、炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～12のアラルキル基を示す。）で表されるアルキン誘導体のうち少なくとも1種が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池用電解液に関する。

【0008】また、本発明は、正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている電解液からなるリチウム二次電池において、該電解液中に下記一般式（I）、

【0009】

【化4】



【0010】（式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基、または水素原子を示す。また、 R^2 と R^3 は、互いに結合して炭素数3～6のシクロ

アルキル基を形成していても良い。ただし、 n は1または2の整数を示す。式中、 X はスルホキシド基、スルホン基、オギザリル基を示し、 Y は、炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～12のアラルキル基を示す。）で表されるアルキン誘導体のうち少なくとも1種が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【0011】電解液中に含有される前記アルキン誘導体は、充電時に炭素負極表面で、電解液中の有機溶媒より先に還元分解して、該分解物の一部は、天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した活性炭負極表面に不動態皮膜を形成することにより、電解液中の有機溶媒の還元分解を未然に防ぐと推定される。さらに、該分解物の一部は、正極材料表面の電位が過度に高くなった微少な過電圧部分において、電解液中の有機溶媒より先に酸化分解して、電解液中の有機溶媒の酸化分解を未然に防ぐと推定される。これにより、電池の正常な反応を損なうことなく電解液の分解を抑制する効果を有するものと考えられる。

【0012】

【発明の実施の形態】非水溶媒に電解質が溶解されている電解液に含有される前記一般式（I）で表されるアルキン誘導体において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基のような炭素数1～12のアルキル基が好ましい。アルキル基はイソプロピル基、イソブチル基のような分枝アルキル基でもよい。また、シクロプロピル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～6のシクロアルキル基でもよい。また、フェニル基、p-トリル基のような炭素数6～12のアリール基、またはベンジル基、フェネチル基のような炭素数7～12のアラルキル基を含有するものでもよい。また、 R^2 と R^3 は、互いに結合して2～5個のエチレン鎖で結合したシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～6のシクロアルキル基を形成していても良い。ただし、 n は1または2の整数を示す。

【0013】また、前記一般式（I）で表されるアルキン誘導体における X はスルホキシド基、スルホン基、オギザリル基が好ましい。また、 Y は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基のような炭素数1～12のアルキル基が好ましい。アルキル基はイソプロピル基、イソブチル基のような分枝アルキル基でもよい。また、シクロプロピル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～6のシクロアルキル基でもよい。また、フェニル基、p-トリル基のような炭素数6～12のアリール基、またはベンジル基、フェネチル基のような炭素数7～12のアラルキル基を含有するものでもよい。また、 Y は、メチル基、エチル基、プロピル

基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基のような炭素数1～12のアルキル基、ビニル基、アリル基のような炭素数2～12のアルケニル基、2-プロピニル基や3-ブチニル基、1-メチル-2-プロピニル基のような炭素数3～12のアルキニル基であっても良い。また、Yは、一般式(I)においてXを中心として対称化合物となるような R^1 、 R^2 、 R^3 を有するアルキニル基であっても良い。

【0014】前記一般式(I)で表されるアルキン誘導体の具体例として、例えば、Xがスルホキシド基の場合、ジ(2-プロピニル)サルファイト〔 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、Y=2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1-メチル-2-プロピニル)サルファイト〔 R^1 =水素原子、 R^2 =メチル基、 R^3 =水素原子、Y=1-メチル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(2-ブチニル)サルファイト〔 R^1 =メチル基、 $R^2=R^3$ =水素原子、Y=2-ブチニル基、 $n=1$ 〕、ジ(3-ブチニル)サルファイト〔 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、Y=3-ブチニル基、 $n=2$ 〕、ジ(2-ペンチニル)サルファイト〔 R^1 =エチル基、 $R^2=R^3$ =水素原子、Y=2-ペンチニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1-メチル-2-ブチニル)サルファイト〔 $R^1=R^2$ =メチル基、 R^3 =水素原子、Y=1-メチル-2-ブチニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)サルファイト〔 R^1 =水素原子、 $R^2=R^3$ =メチル基、Y=1, 1-ジメチル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1, 1-ジエチル-2-プロピニル)サルファイト〔 R^1 =水素原子、 $R^2=R^3$ =エチル基、Y=1, 1-ジエチル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1-エチル-1-メチル-2-プロピニル)サルファイト〔 R^1 =水素原子、 R^2 =エチル基、 R^3 =メチル基、Y=1-エチル-1-メチル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1-イソブチル-1-メチル-2-プロピニル)サルファイト〔 R^1 =水素原子、 R^2 =イソブチル基、 R^3 =メチル基、Y=1-イソブチル-1-メチル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1, 1-ジメチル-2-ブチニル)サルファイト〔 $R^1=R^2=R^3$ =メチル基、Y=1, 1-ジメチル-2-ブチニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1-エチニルシクロヘキシル)サルファイト〔 R^1 =水素原子、 R^2 と R^3 が結合=ペンタメチレン基、Y=1-エチニルシクロヘキシル基、 $n=1$ 〕、ジ(1-メチル-1-フェニル-2-プロピニル)サルファイト〔 R^1 =水素原子、 R^2 =フェニル基、 R^3 =メチル基、Y=1-メチル-1-フェニル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1, 1-ジフェニル-2-プロピニル)サルファイト〔 R^1 =水素原子、 $R^2=R^3$ =フェニル基、Y=1, 1-ジフェニル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、メチル 2-プロピニルサルファイト〔 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、Y=メチル基、 $n=1$ 〕、メチル 1-メチル-2-プロピニルサルファイト〔 R^1 =水素原子、 R^2 =メチル基、 R^3 =

水素原子、Y=メチル基、 $n=1$ 〕、エチル 2-プロピニルサルファイト〔 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、Y=エチル基、 $n=1$ 〕、フェニル 2-プロピニルサルファイト〔 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、Y=フェニル基、 $n=1$ 〕、シクロヘキシル2-プロピニルサルファイト〔 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、Y=シクロヘキシル基、 $n=1$ 〕などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

【0015】前記一般式(I)で表されるアルキン誘導体の具体例として、例えば、Xがスルホン基の場合、ジ(2-プロピニル)サルフェート〔 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、Y=2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1-メチル-2-プロピニル)サルフェート〔 R^1 =水素原子、 R^2 =メチル基、 R^3 =水素原子、Y=1-メチル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(2-ブチニル)サルフェート〔 R^1 =メチル基、 $R^2=R^3$ =水素原子、Y=2-ブチニル基、 $n=1$ 〕、ジ(3-ブチニル)サルフェート〔 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、Y=3-ブチニル基、 $n=2$ 〕、ジ(2-ペンチニル)サルフェート〔 R^1 =エチル基、 $R^2=R^3$ =水素原子、Y=2-ペンチニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1-メチル-2-ブチニル)サルフェート〔 $R^1=R^2$ =メチル基、 R^3 =水素原子、Y=1-メチル-2-ブチニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)サルフェート〔 R^1 =水素原子、 $R^2=R^3$ =メチル基、Y=1, 1-ジメチル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1, 1-ジエチル-2-プロピニル)サルフェート〔 R^1 =水素原子、 $R^2=R^3$ =エチル基、Y=1, 1-ジエチル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1-エチル-1-メチル-2-プロピニル)サルフェート〔 R^1 =水素原子、 R^2 =エチル基、 R^3 =メチル基、Y=1-エチル-1-メチル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1-イソブチル-1-メチル-2-プロピニル)サルフェート〔 R^1 =水素原子、 R^2 =イソブチル基、 R^3 =メチル基、Y=1-イソブチル-1-メチル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1, 1-ジメチル-2-ブチニル)サルフェート〔 $R^1=R^2=R^3$ =メチル基、Y=1, 1-ジメチル-2-ブチニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1-エチニルシクロヘキシル)サルフェート〔 R^1 =水素原子、 R^2 と R^3 が結合=ペンタメチレン基、Y=1-エチニルシクロヘキシル基、 $n=1$ 〕、ジ(1-メチル-1-フェニル-2-プロピニル)サルフェート〔 R^1 =水素原子、 R^2 =フェニル基、 R^3 =メチル基、Y=1-メチル-1-フェニル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1, 1-ジフェニル-2-プロピニル)サルフェート〔 R^1 =水素原子、 $R^2=R^3$ =フェニル基、Y=1, 1-ジフェニル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、メチル 2-プロピニルサルフェート〔 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、Y=メチル基、 $n=1$ 〕、メチル 1-メチル-2-プロピニルサルフェート〔 R^1 =水素原子、 R^2 =メチル基、 R^3 =水素原

子、Y=メチル基、 $n=1$ 〕、エチル 2-プロピニルサルフェート〔 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、Y=エチル基、 $n=1$ 〕、フェニル 2-プロピニルサルフェート〔 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、Y=フェニル基、 $n=1$ 〕、シクロヘキシル2-プロピニルサルフェート〔 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、Y=シクロヘキシル基、 $n=1$ 〕などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

【0016】前記一般式(I)で表されるアルキン誘導体の具体例として、例えば、Xがオギザリル基の場合、ジ(2-プロピニル)オギザレート〔 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、Y=2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1-メチル-2-プロピニル)オギザレート〔 R^1 =水素原子、 R^2 =メチル基、 R^3 =水素原子、Y=1-メチル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(2-ブチニル)オギザレート〔 R^1 =メチル基、 $R^2=R^3$ =水素原子、Y=2-ブチニル基、 $n=1$ 〕、ジ(3-ブチニル)オギザレート〔 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、Y=3-ブチニル基、 $n=2$ 〕、ジ(2-ペンチニル)オギザレート〔 R^1 =エチル基、 $R^2=R^3$ =水素原子、Y=2-ペンチニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1-メチル-2-ブチニル)オギザレート〔 $R^1=R^2$ =メチル基、 R^3 =水素原子、Y=1-メチル-2-ブチニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)オギザレート〔 R^1 =水素原子、 $R^2=R^3$ =メチル基、Y=1, 1-ジメチル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1, 1-ジエチル-2-プロピニル)オギザレート〔 R^1 =水素原子、 $R^2=R^3$ =エチル基、Y=1, 1-ジエチル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1-エチル-1-メチル-2-プロピニル)オギザレート〔 R^1 =水素原子、 R^2 =エチル基、 R^3 =メチル基、Y=1-エチル-1-メチル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1-イソブチル-1-メチル-2-プロピニル)オギザレート〔 R^1 =水素原子、 R^2 =イソブチル基、 R^3 =メチル基、Y=1-イソブチル-1-メチル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1, 1-ジメチル-2-ブチニル)オギザレート〔 $R^1=R^2=R^3$ =メチル基、Y=1, 1-ジメチル-2-ブチニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1-エチニルシクロヘキシル)オギザレート〔 R^1 =水素原子、 R^2 と R^3 が結合=ペンタメチレン基、Y=1-エチニルシクロヘキシル基、 $n=1$ 〕、ジ(1-メチル-1-フェニル-2-プロピニル)オギザレート〔 R^1 =水素原子、 R^2 =フェニル基、 R^3 =メチル基、Y=1-メチル-1-フェニル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、ジ(1, 1-ジフェニル-2-プロピニル)オギザレート〔 R^1 =水素原子、 $R^2=R^3$ =フェニル基、Y=1, 1-ジフェニル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕、メチル 2-プロピニルオギザレート〔 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、Y=メチル基、 $n=1$ 〕、メチル 1-メチル-2-プロピニルオギザレート〔 R^1 =水素原子、 R^2 =メチル基、 R^3 =水素原

子、Y=メチル基、 $n=1$ 〕、エチル 2-プロピニルオギザレート〔 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、Y=エチル基、 $n=1$ 〕、フェニル 2-プロピニルオギザレート〔 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、Y=フェニル基、 $n=1$ 〕、シクロヘキシル2-プロピニルオギザレート〔 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、Y=シクロヘキシル基、 $n=1$ 〕などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

【0017】前記アルキン誘導体において、前記一般式(I)で表されるアルキン誘導体の含有量は、過度に多いと、電解液の電導度などが変わり電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと、十分な皮膜が形成されず、期待した電池特性が得られないので、電解液の重量に対して0.01~20重量%、特に0.1~10重量%の範囲が好ましい。

【0018】本発明で使用される非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)などの環状カーボネート類や、 γ -ブチロラクトンなどのラクトン類、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸オクチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。

【0019】これらの非水溶媒は、1種類で使用してもよく、また2種類以上を組み合わせ使用してもよい。非水溶媒の組み合わせは特に限定されないが、例えば、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせ、環状カーボネート類とラクトン類との組み合わせ、環状カーボネート類3種類と鎖状カーボネート類との組み合わせなど種々の組み合わせが挙げられる。

【0020】本発明で使用される電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_6(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ などが挙げられる。これらの電解質は、1種類で使用してもよく、2種類以上組み合わせ使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常0.1~3M、好ましくは0.5~1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

【0021】本発明の非水電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記式(I)で表されるアルキン誘導体のうち少なくとも1種を溶解することにより得られる。

【0022】本発明の非水電解液は、二次電池の構成部材、特にリチウム二次電池の構成部材として好適に使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0023】例えば、正極活物質としてはコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄およびバナジウムからなる群から選ばれる少なくとも1種類の金属とリチウムとの複合金属酸化物が使用される。このような複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$) などが挙げられる。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。

【0024】正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレンとブタジエンの共重合体 (SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体 (NBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) などの結着剤および溶剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に塗布して、乾燥、加圧成型後、 $50^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 程度の温度で2時間程度真空中で加熱処理することにより作製される。

【0025】負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金、またはリチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類 (人造黒鉛、天然黒鉛など)、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕、または複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面 (002) の面間隔 (d_{002}) が $0.335 \sim 0.340 \text{ nm}$ (ナノメータ) である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー (EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレンとブタジエンの共重合体 (SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体 (NBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。

【0026】リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、単層又は複層の正極、負極、セパレータを有するコイン型電池やポリマー電池、さらに、ロール状の正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

【0027】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例1

〔電解液の調製〕PC/DMC (容量比) = 3/7の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を1Mの濃度になるように溶解して電解液を調製した後、さらにアルキン誘導体としてジ (2-プロピニル) サルファイト〔一般式 (I) 中、 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{水素原子}$ 、 $\text{X} = \text{スルホキシド基}$ 、 $\text{Y} = 2\text{-プロピニル基}$ 、 $n = 1$ 〕を電解液に対して0.5重量%となるように加えた。

【0028】〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕 LiCoO_2 (正極活物質) を80重量%、アセチレンブラック (導電剤) を10重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状にしてアルミ箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して正極を調製した。人造黒鉛 (負極活物質) を90重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状にして銅箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の電解液を注入してコイン電池 (直径20mm、厚さ3.2mm) を作製した。このコイン電池を用いて、室温 (20°C) 下、0.8mAの定電流で4.2Vまで充電した後、終止電圧4.2Vとして定電圧下に合計5時間充電した。次に0.8mAの定電流下、終止電圧2.7Vまで放電し、この充放電を繰り返した。初期放電容量は、1M LiPF_6 + PC/EC/DEC (容量比) = 5/25/70を電解液として用いた場合 (比較例2) と比較してその相対容量として算出し、0.98であった。50サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は90.1%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0029】実施例2

ジ (2-プロピニル) サルファイトを電解液に対して2重量%使用したほかは実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初期放電容量の相対容量は0.97であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90.7%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0030】実施例3

ジ (2-プロピニル) サルファイトを電解液に対して5重量%使用したほかは実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初期放電容量の相対容量は0.96であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90.5%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0031】実施例4

アルキン誘導体としてメチル 2-プロピニルサルフェート〔一般式 (I) 中、 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、 Y =メチル基、 $n=1$ 〕を電解液に対して2重量%使用したほかは実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初期放電容量の相対容量は0.97であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は89.8%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0032】実施例5

アルキン誘導体としてジ(2-プロピニル)オギザレート〔一般式 (I) 中、 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、 X =オギザリル基、 Y =2-プロピニル基、 $n=1$ 〕を電解液に対して2重量%使用したほかは実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初期放電容量の相対容量は0.97であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90.2%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0033】比較例1

PC/DMC(容量比)=3/7の非水溶媒を調製し、これに $LiPF_6$ を1Mの濃度になるように溶解した。このときアルキン誘導体は全く添加しなかった。この電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、充放電しないことが分った。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0034】実施例6

PC/EC/DEC(容量比)=5/25/70の非水溶媒を調製し、これに $LiPF_6$ を1Mの濃度になるように溶解して電解液を調製した後、さらにアルキン誘導体としてジ(1-メチル-2-プロピニル)サルファイト〔一般式 (I) 中、 R^1 =水素原子、 R^2 =メチル基、 R^3 =水素原子、 X =スルホキシド基、 Y =1-メチル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕を電解液に対して2重量%となるように加えた。この電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初期放電容量は、1M $LiPF_6$ +PC/EC/DEC(容量比)=5/25/70を電解液として用いた場合(比較例2)と比較してその相対容量として算出し、1.02であった。50サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は92.2%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0035】実施例7

アルキン誘導体としてメチル 2-プロピニルサルファイト〔一般式 (I) 中、 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、 X =スルホキシド基、 Y =メチル基、 $n=1$ 〕を電解液に対して2重量%使用したほかは実施例6と同様にコイン

電池を作製し、電池特性を測定したところ、初期放電容量の相対容量は1.02であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は91.8%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0036】実施例8

アルキン誘導体としてジ(1-メチル-2-プロピニル)オギザレート〔一般式 (I) 中、 R^1 =水素原子、 R^2 =メチル基、 R^3 =水素原子、 X =オギザリル基、 Y =1-メチル-2-プロピニル基、 $n=1$ 〕を電解液に対して2重量%使用したほかは実施例6と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初期放電容量の相対容量は1.02であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は91.9%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0037】実施例9

アルキン誘導体としてメチル 2-プロピニルオギザレート〔一般式 (I) 中、 $R^1=R^2=R^3$ =水素原子、 X =オギザリル基、 Y =メチル基、 $n=1$ 〕を電解液に対して2重量%使用したほかは実施例6と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初期放電容量の相対容量は1.03であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は91.1%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0038】実施例10

正極活物質として、 $LiCoO_2$ に代えて $LiMn_2O_4$ を使用し、アルキン誘導体としてジ(2-プロピニル)サルファイトを2重量%使用したほかは実施例6と同様に電解液を調製してコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初期放電容量の相対容量は0.83であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は93.1%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0039】実施例11

正極活物質として、 $LiCoO_2$ に代えて $LiCo_{0.2}Ni_{0.8}O_2$ を使用し、アルキン誘導体としてジ(2-プロピニル)サルファイトを電解液に対して2重量%使用したほかは実施例6と同様に電解液を調製してコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初期放電容量の相対容量は1.19であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90.5%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0040】実施例12

負極活物質として、人造黒鉛に代えて天然黒鉛を使用し、アルキン誘導体としてジ(2-プロピニル)サルファイトを電解液に対して2重量%使用したほかは実施例6と同様に電解液を調製してコイン電池を作製し、電池

特性を測定したところ、初期放電容量の相対容量は1.02であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は93.2%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0041】比較例2

PC/EC/DEC(容量比)=5/25/70の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるよ*

*うに溶解した。このときアルギン誘導体は全く添加しなかった。この電解液を使用して実施例6と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、放電容量維持率は81.8%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0042】

【表1】

| | 正極 | 負極 | 化合物 | 添加量 wt% | 電解液組成 (容量比) | 初期放電容量 (相対値) | 50サイクル 放電容量維持率% |
|-------|------------------------------------------------------|------|------------------------|------------|-------------------------------------------|-----------------|--------------------|
| 実施例1 | LiCoO ₂ | 人造黒鉛 | ジ(2-プロピニル)サルファイト | 0.5 | 1M LiPF ₆ PC/DMC=3/7 | 0.98 | 90.1 |
| 実施例2 | LiCoO ₂ | 人造黒鉛 | ジ(2-プロピニル)サルファイト | 2 | 1M LiPF ₆ PC/DMC=3/7 | 0.97 | 90.7 |
| 実施例3 | LiCoO ₂ | 人造黒鉛 | ジ(2-プロピニル)サルファイト | 5 | 1M LiPF ₆ PC/DMC=3/7 | 0.96 | 90.5 |
| 実施例4 | LiCoO ₂ | 人造黒鉛 | メチル 2-プロピニルサルフェート | 2 | 1M LiPF ₆ PC/DMC=3/7 | 0.97 | 89.8 |
| 実施例5 | LiCoO ₂ | 人造黒鉛 | ジ(2-プロピニル)オギザレート | 2 | 1M LiPF ₆ PC/DMC=3/7 | 0.97 | 90.2 |
| 比較例1 | LiCoO ₂ | 人造黒鉛 | なし | 0 | 1M LiPF ₆ PC/DMC=3/7 | 0 | 充放電しない |
| 実施例6 | LiCoO ₂ | 人造黒鉛 | ジ(1-メチル-2-プロピニル)サルファイト | 2 | 1M LiPF ₆ PC/EC/DEC=5/25/70 | 1.02 | 92.2 |
| 実施例7 | LiCoO ₂ | 人造黒鉛 | メチル 2-プロピニルサルファイト | 2 | 1M LiPF ₆ PC/EC/DEC=5/25/70 | 1.02 | 91.8 |
| 実施例8 | LiCoO ₂ | 人造黒鉛 | ジ(1-メチル-2-プロピニル)オギザレート | 2 | 1M LiPF ₆ PC/EC/DEC=5/25/70 | 1.02 | 91.9 |
| 実施例9 | LiCoO ₂ | 人造黒鉛 | メチル 2-プロピニルオギザレート | 2 | 1M LiPF ₆ PC/EC/DEC=5/25/70 | 1.03 | 91.1 |
| 実施例10 | LiMn ₂ O ₄ | 人造黒鉛 | ジ(2-プロピニル)サルファイト | 2 | 1M LiPF ₆ PC/EC/DEC=5/25/70 | 0.83 | 93.1 |
| 実施例11 | LiCo _{0.2} Ni _{0.8} O ₂ | 人造黒鉛 | ジ(2-プロピニル)サルファイト | 2 | 1M LiPF ₆ PC/EC/DEC=5/25/70 | 1.19 | 90.5 |
| 実施例12 | LiCoO ₂ | 天然黒鉛 | ジ(2-プロピニル)サルファイト | 2 | 1M LiPF ₆ PC/EC/DEC=5/25/70 | 1.02 | 93.2 |
| 比較例2 | LiCoO ₂ | 人造黒鉛 | なし | 0 | 1M LiPF ₆ PC/EC/DEC=5/25/70 | 1 | 81.8 |

【0043】なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例はコイン電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形の※

※電池にも適用される。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、広い温度範囲でのサイクル特性や電気容量、更には保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 牛越 由浩
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72)発明者 松森 保男
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AJ07 AK03
AL03 AL06 AL07 AL12 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 CJ08
EJ11 HJ02